3. Первичные источники тока. Процессы растворения металлов и выделения водорода

- Ранние первичные источники тока (Вольта, Даниель)

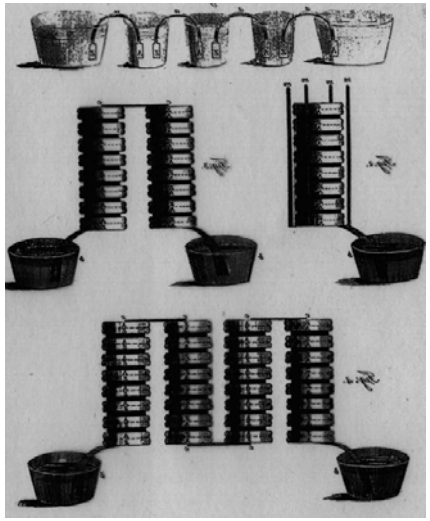
- Стадийность реакции выделения водорода

- Стадийность реакций растворения металлов

- Типы химических источников тока

- Основные группы первичных источников тока

http://www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/index.php/kinetics/



XVII. *On the Electricity excited by the mere Contact of conducting Substances of different kinds. In a Letter from Mr.* Alexander Volta, *F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir* Joseph Banks, *Bart. K. B. P. R. S.* **1800**

Попытки усовершенствования батареи Вольта

Humphry Davy

Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1801** **91**, 397-402
- батареи на основе одного вида металла (разные растворы): Zn, Sn, Cu, Ag; проблема смешивания растворов при вертикальной геометрии батареи.

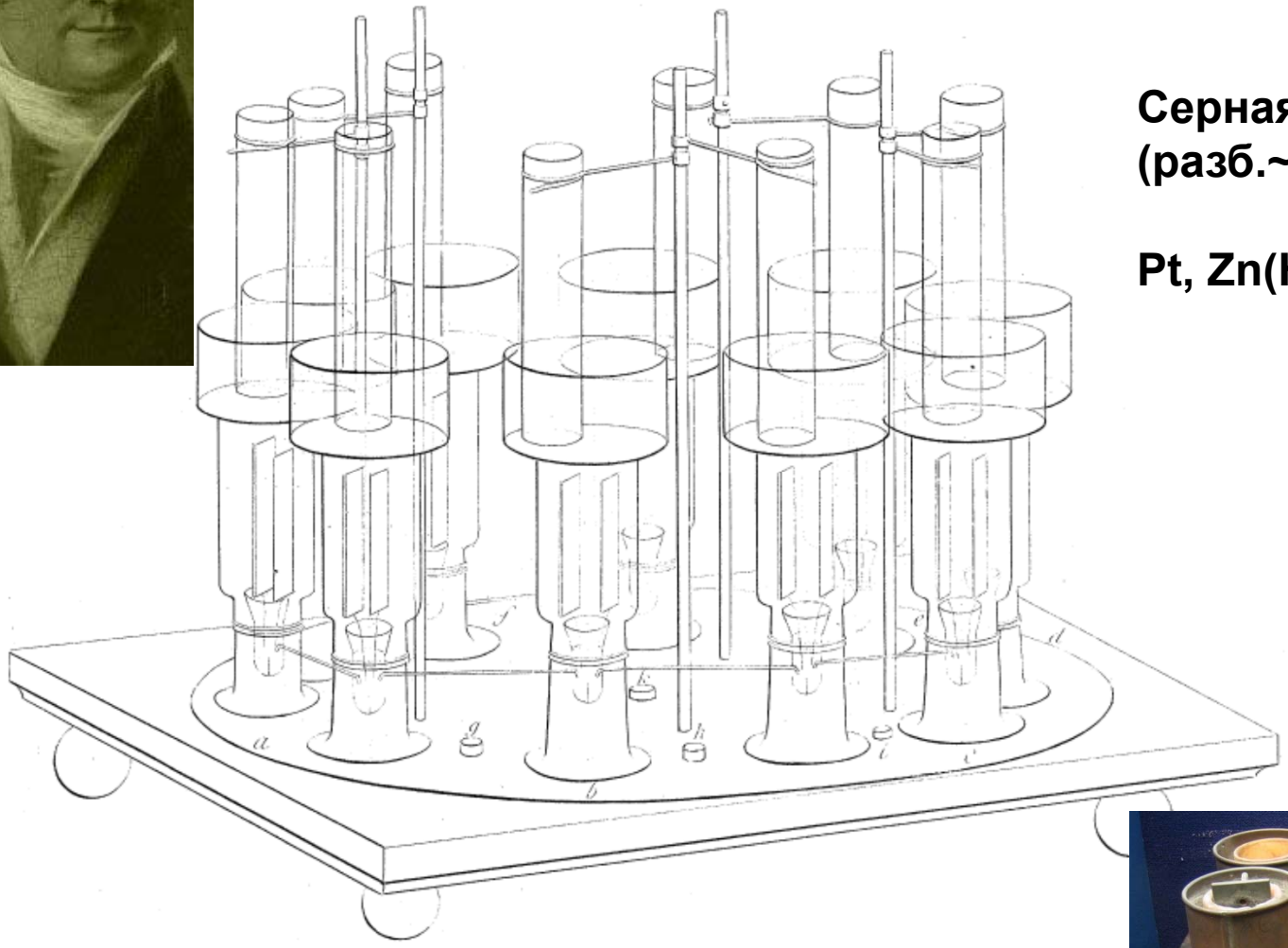
Василий Владимирович Петров
«Известие о Гальвани-Вольтовских опытах», СПб, **1803**

Батарея Вольта для генерации электрической дуги.

On Voltaic Combinations

John Frederic Daniell

Phil. Trans. R. Soc. Lond. **1836** **126**, 107-124



Серная кислота
(разб.~ в 45 раз)

Pt, Zn(Hg)

Реакция выделения водорода

Реакция Фольмера

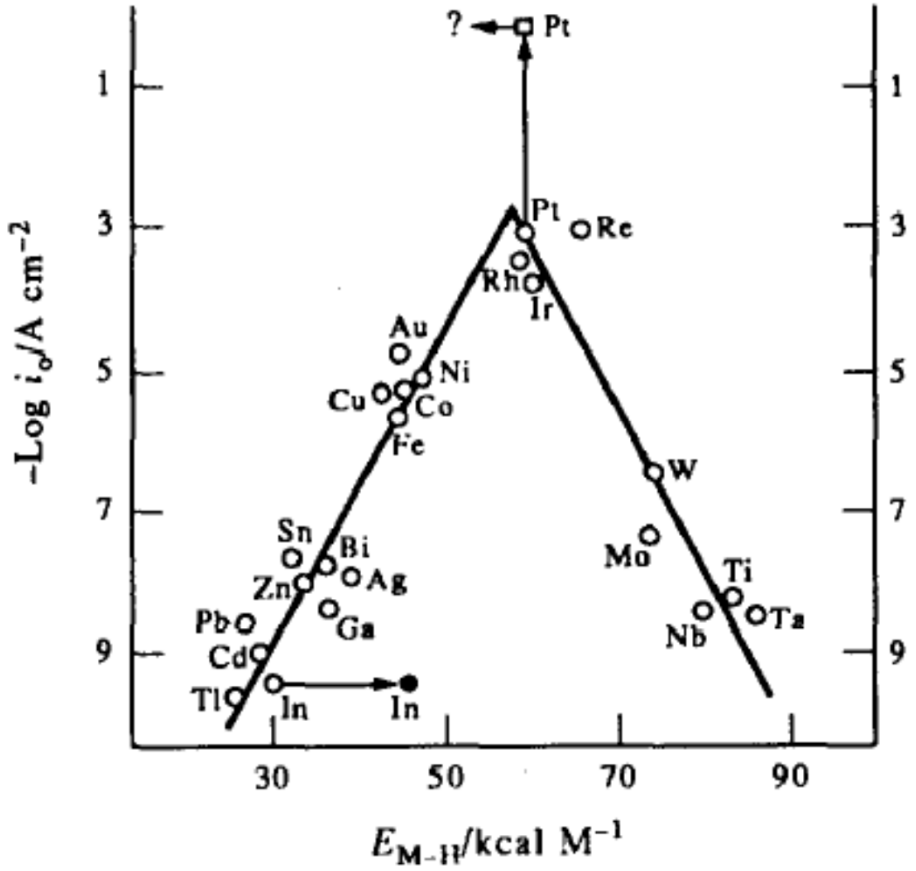
$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_{адс} + H_2O$$

$$H_{адс} + H_3O^+ + e^- \rightleftharpoons H_2 + H_2O$$

$$2H_{адс} \rightleftharpoons H_2$$

Реакция Гейровского

Реакция Тафеля



«медленный разряд»: тафелевский наклон 2.3RT/0.5F

“электрохимическая десорбция»: ~2.3RT/F

«рекомбинация»: ~2.3RT/2F

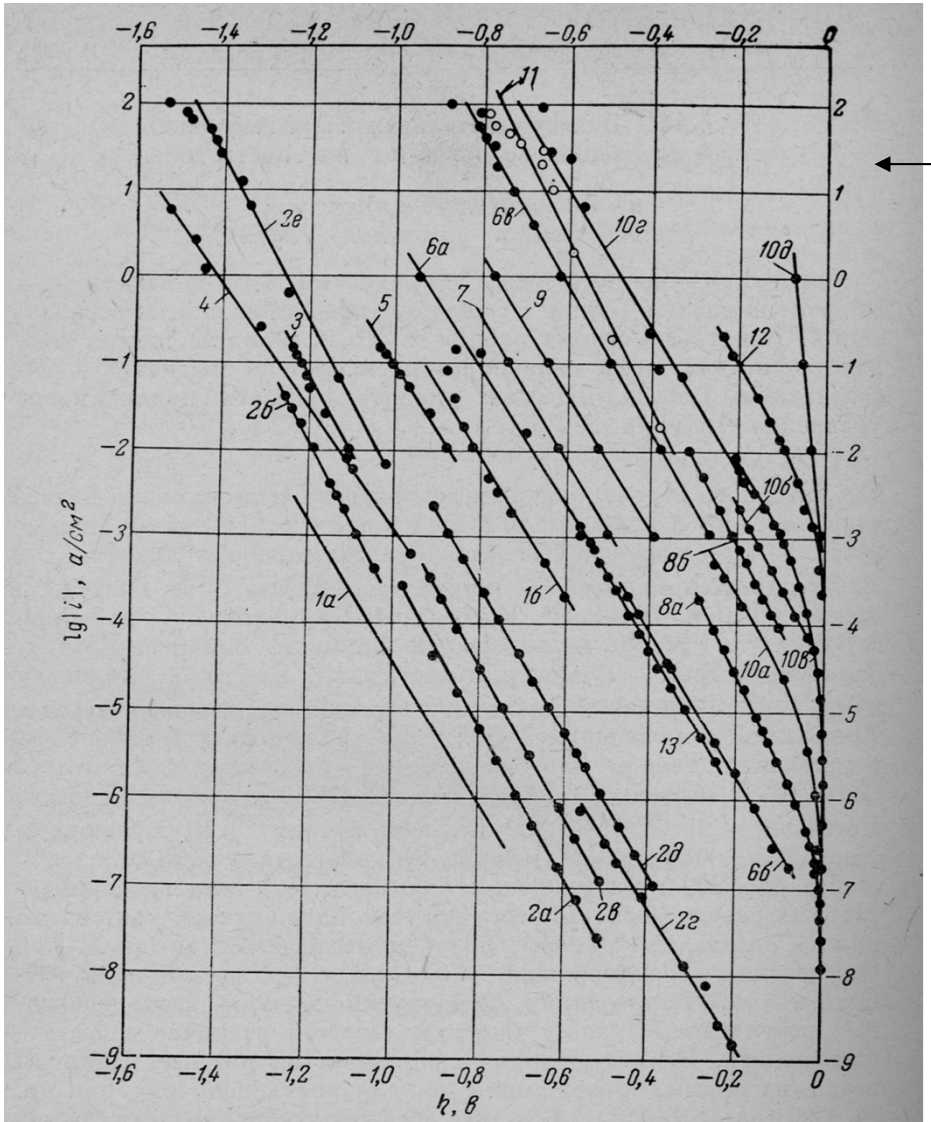
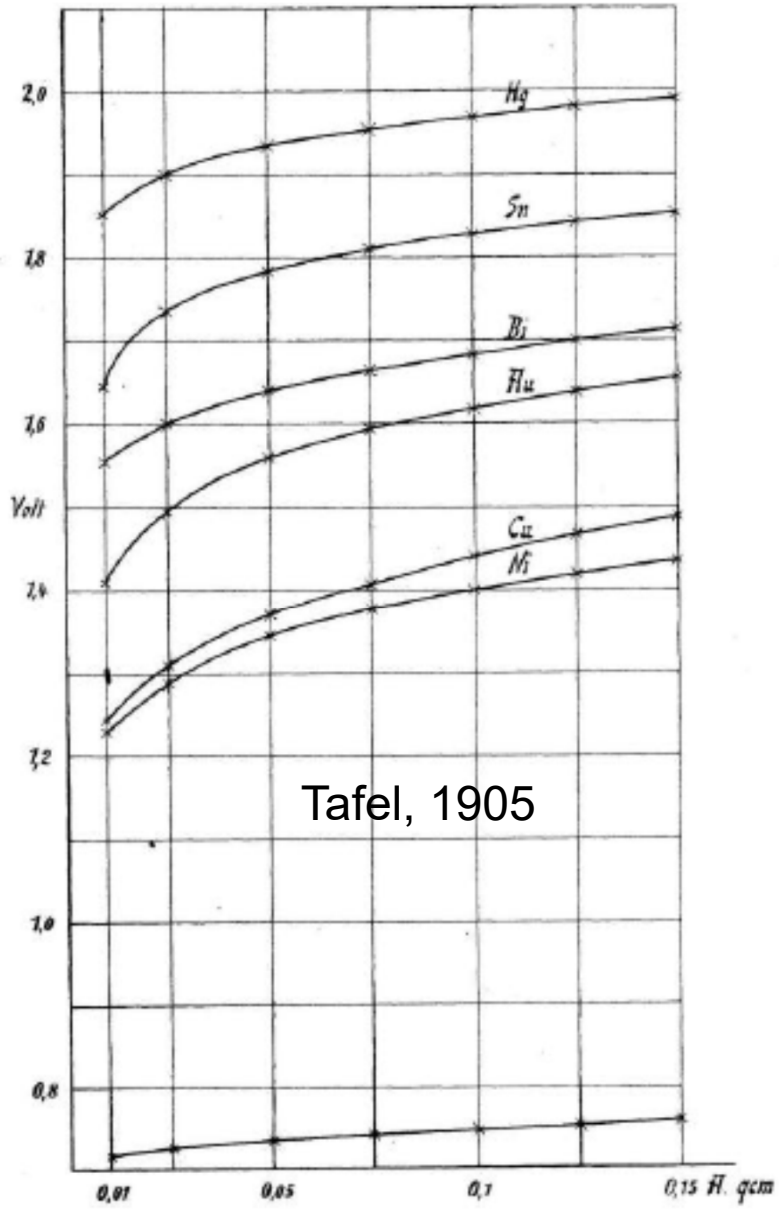


Рис. 209. Зависимость катодного перенапряжения водородного электрода от плотности тока для различных металлов и электролитов по измерениям разных авторов:

1 — Pb: *а* — Кабанов, Иофа [178], *б* — Глесстон [166];
2 — Hg: *а* — Левина, Заринский [175, 176], *б* — Тафель [132], *в* — Боуден, Райдил [138, 168], *г* — Боуден, Грю [205], *д* — Иофа [179], *е* — Бокрис, Аззам [148];
3 — Cd, Тафель [132]; *4* — $AgHg_x$, Кабанов [174]; *5* — Bi, Тафель [132];
6 — Ag: *а* — Кабанов [174], *б* — Боуден, Райдил [138, 168], *в* — Бокрис, Аззам [148];
7 — Cu, Хиклинг и Солт [190];
8 — Ni: *а* — Бокрис, Поттер [204], *б* — Легран, Левина [180, 181];
9 — Fe, Хиклинг и Солт [190];
10 — Pt: *а* — Боуден, Райдил [138, 168], *б* — Фольмер, Викк [172], *в* — Феттер, Отто [154], *г* — Кабанов [174], *д* — Хиклинг, Солт [190];
11 — W, Бокрис и Аззам [148]; *12* — Rh, Хор и Шульдинер [212]; *13* — C, Эрдей-Груз и Викк [170].

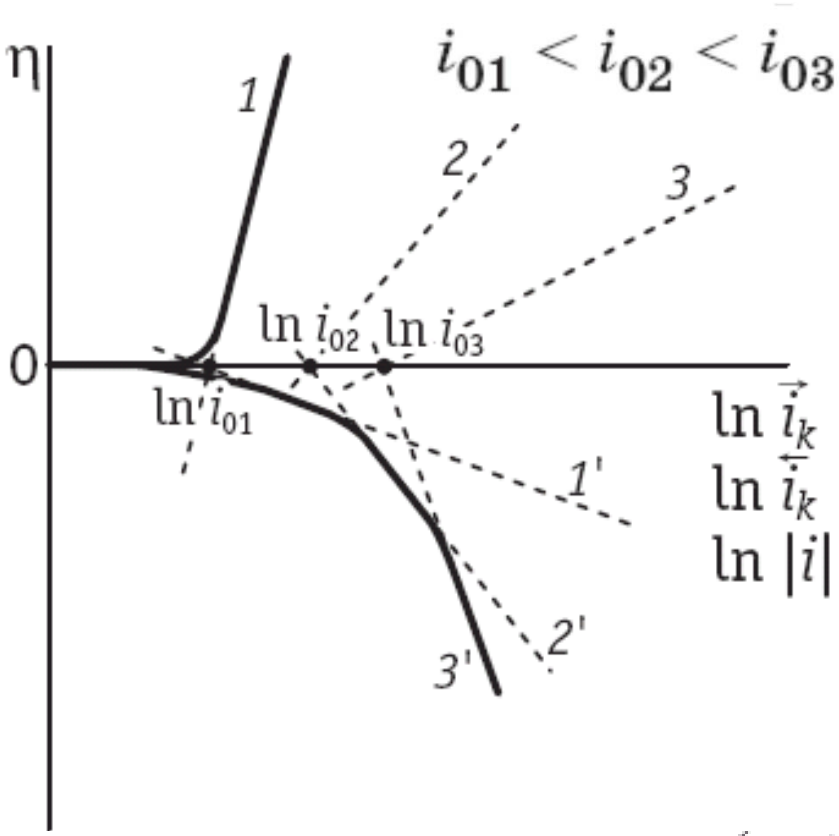
К.Феттер, «Электрохимическая кинетика»

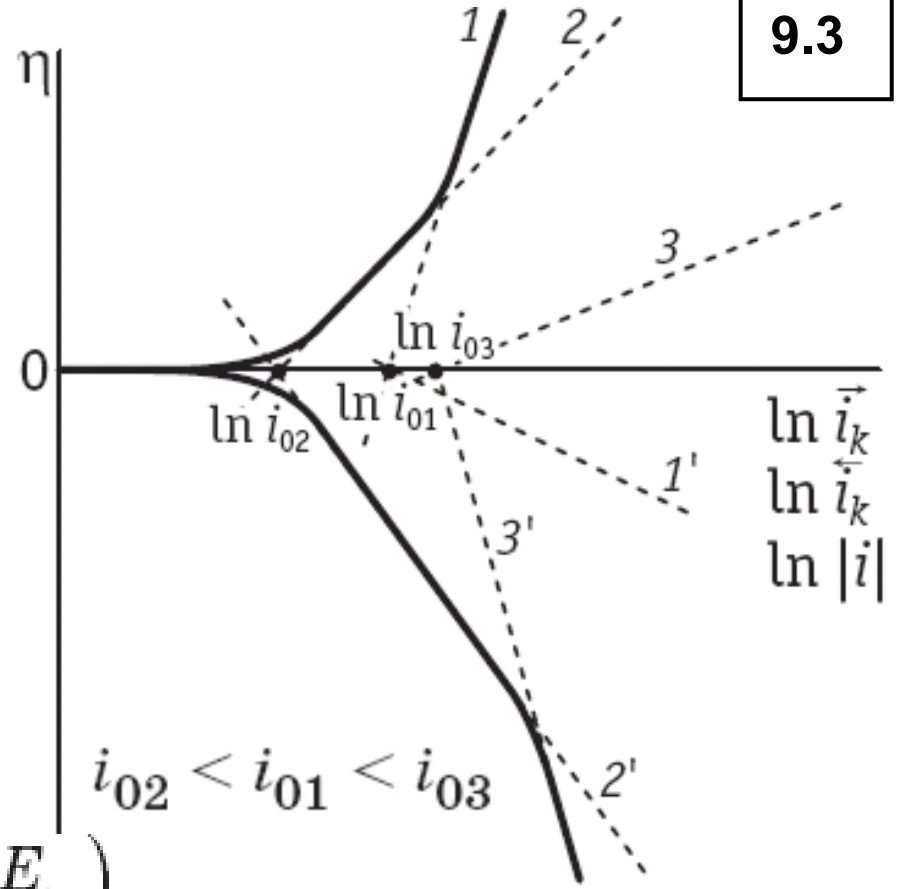


Tafel, 1905

Растворение металлов - многостадийный перенос электрона: изломы, низкие наклоны (<u>формально</u> – коэффициент переноса больше 1)

9.3





$$i_0 = n i_{0m} = nF\vec{k}(\vec{K}c_O)^{1/\nu} \exp\left(-\frac{\vec{\alpha}FE_p}{RT}\right) =$$

$$= nF\overleftarrow{k}(\overleftarrow{K}c_R)^{1/\nu} \exp\left(-\frac{\overleftarrow{\alpha}FE_p}{RT}\right).$$

$$\vec{\alpha} = \frac{m}{\nu} + \alpha$$

↑ определяется числом предшествующих стадий

10.7

Электрохимические источники тока

Требования:

- высокая ЭДС;
- малое отклонение напряжения от ЭДС;
- высокая удельная емкость;
- высокая удельная мощность;
- **низкий саморазряд**

$$U = E - |\Delta E_{к}| - |\Delta E_{а}| - IR_{внутр}$$

Первичные: Zn-MnO_2 (элемент Лекланше); Zn-O_2; ….. литиевые источники

Вторичные (аккумуляторы): Pb-PbO_2; Cd-NiOOH; Zn-Ag ….. твердоэлектролитные

Топливные элементы: H_2-O_2; CH_3OH-O_2;N_2H_4-O_2; …..

Ток I (А)

Поверхность S ($м^2$)
истинная/видимая

→ Плотность тока i ($А/м^2$)
(скорость электродного процесса)

Напряжение U (В) → Потенциал электрода E (В)

Первичные

Элемент Лекланше, 1.5-1.8 В

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{NH_4Cl} \mid \mathrm{MnO_2 + C} \mid \mathrm{C}$$

$$\mathrm{Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow [Zn(NH_3)_2]Cl_2 + MnOOH}$$

Цинк-воздушные (воздушно-цинковые), 1.4 В

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{NaOH} \mid \mathrm{O_2(C)}$$

$$\mathrm{Zn + NaOH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NaHZnO_2}$$

Оксидно-ртутные, 1.34 В

$$\mathrm{Zn} \mid \mathrm{KOH} \mid \mathrm{HgO} \mid \mathrm{C}$$

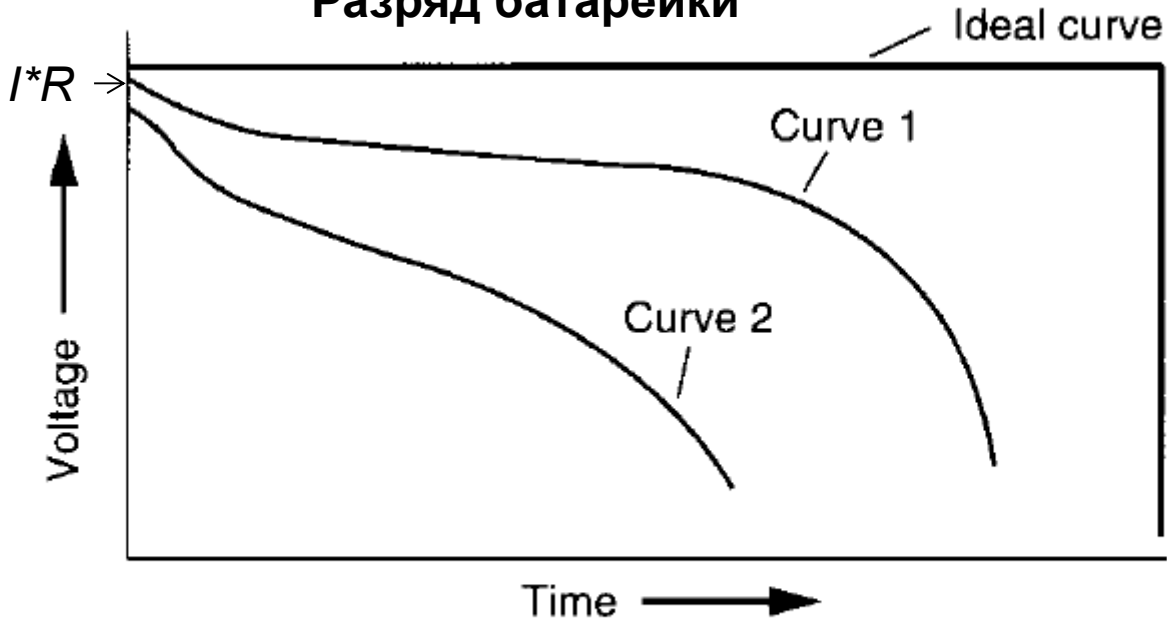
$$\mathrm{Zn + HgO + 2KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2O + Hg}$$

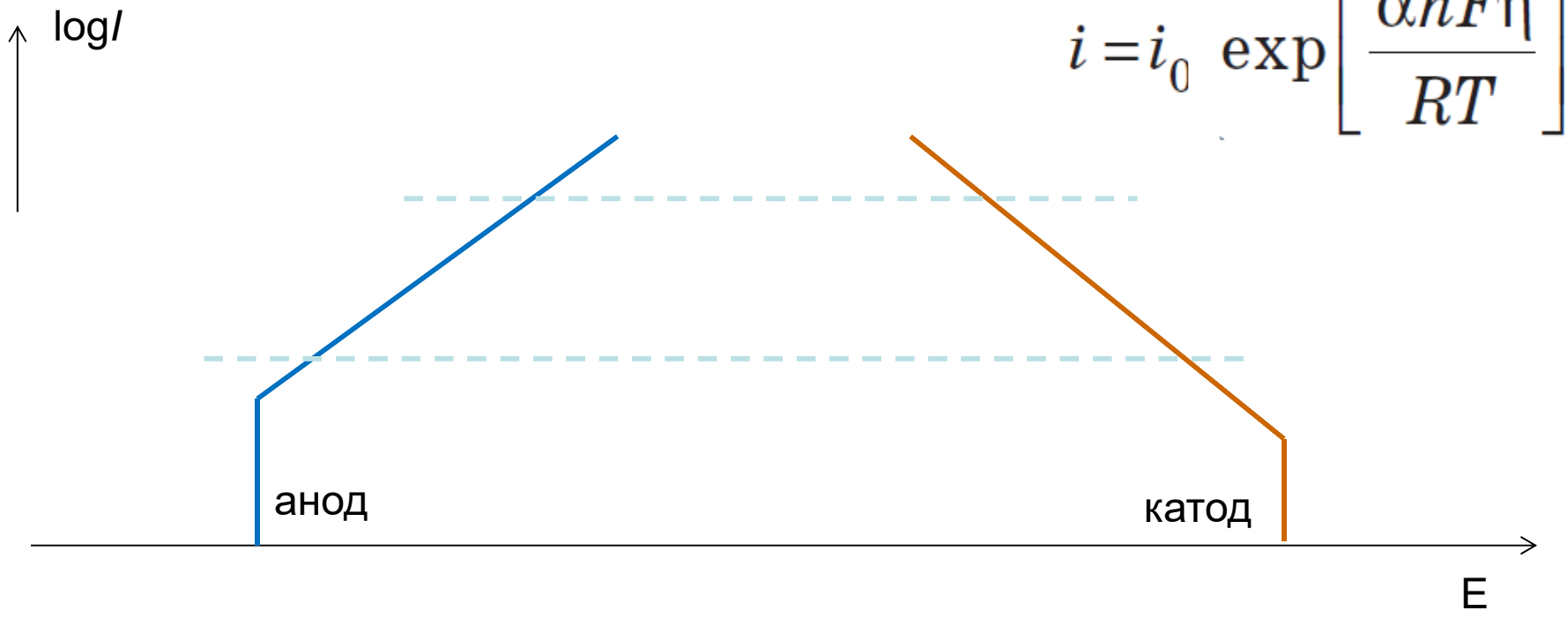
Литиевые, 3 и боле В

$$\mathrm{4\ Li + 2\ SOCl_2 \rightarrow 4\ LiCl + SO_2 + S}$$

тионилхлорид

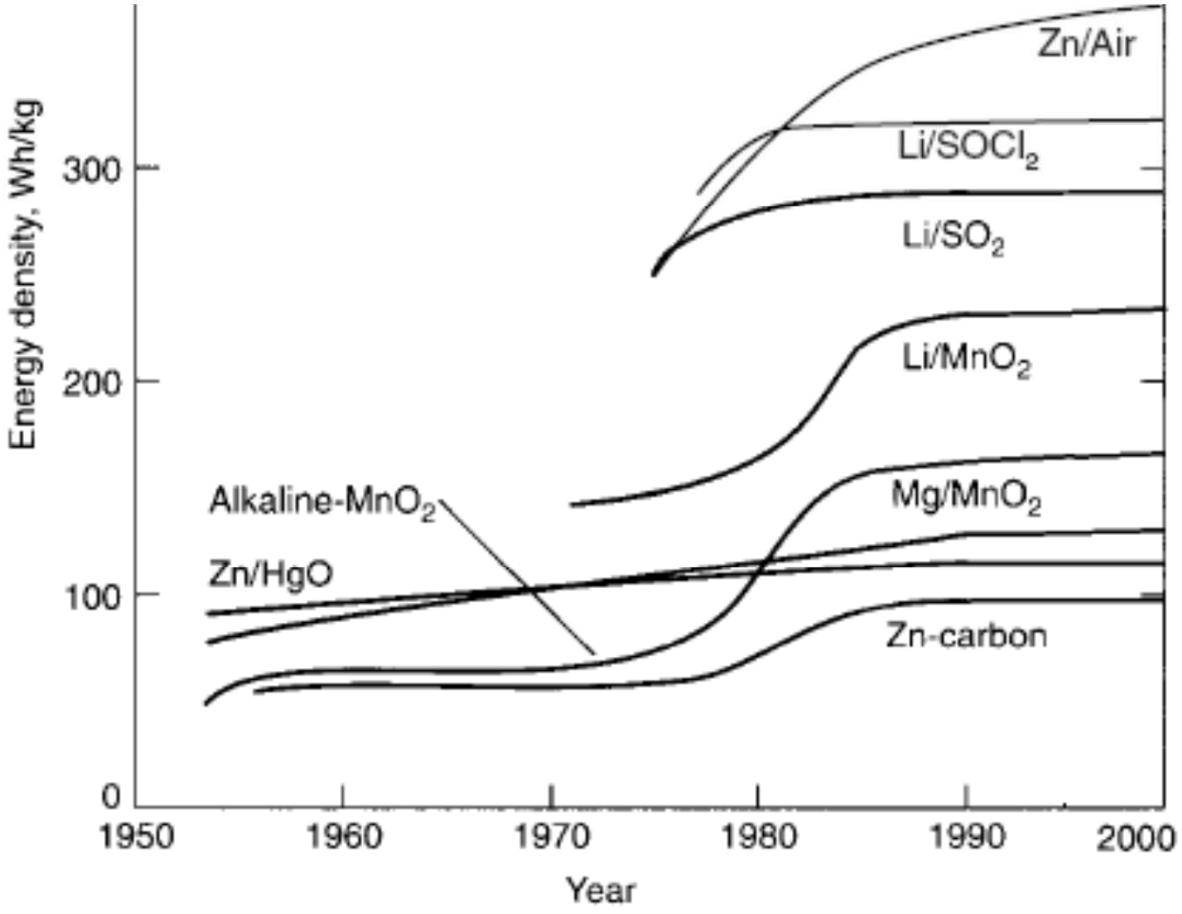
Разряд батарейки





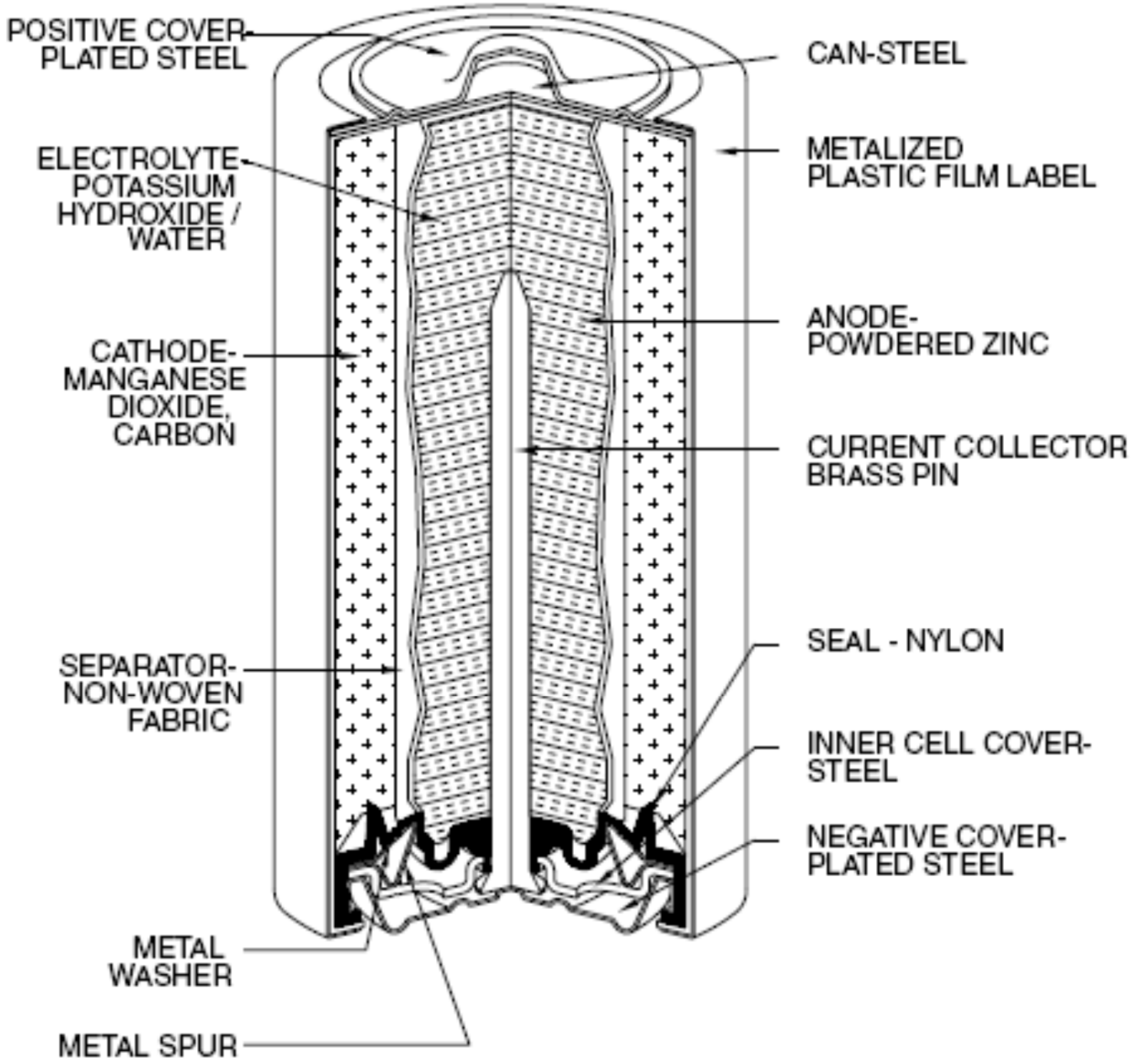
$$i = i_0 \exp\left[\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right]$$

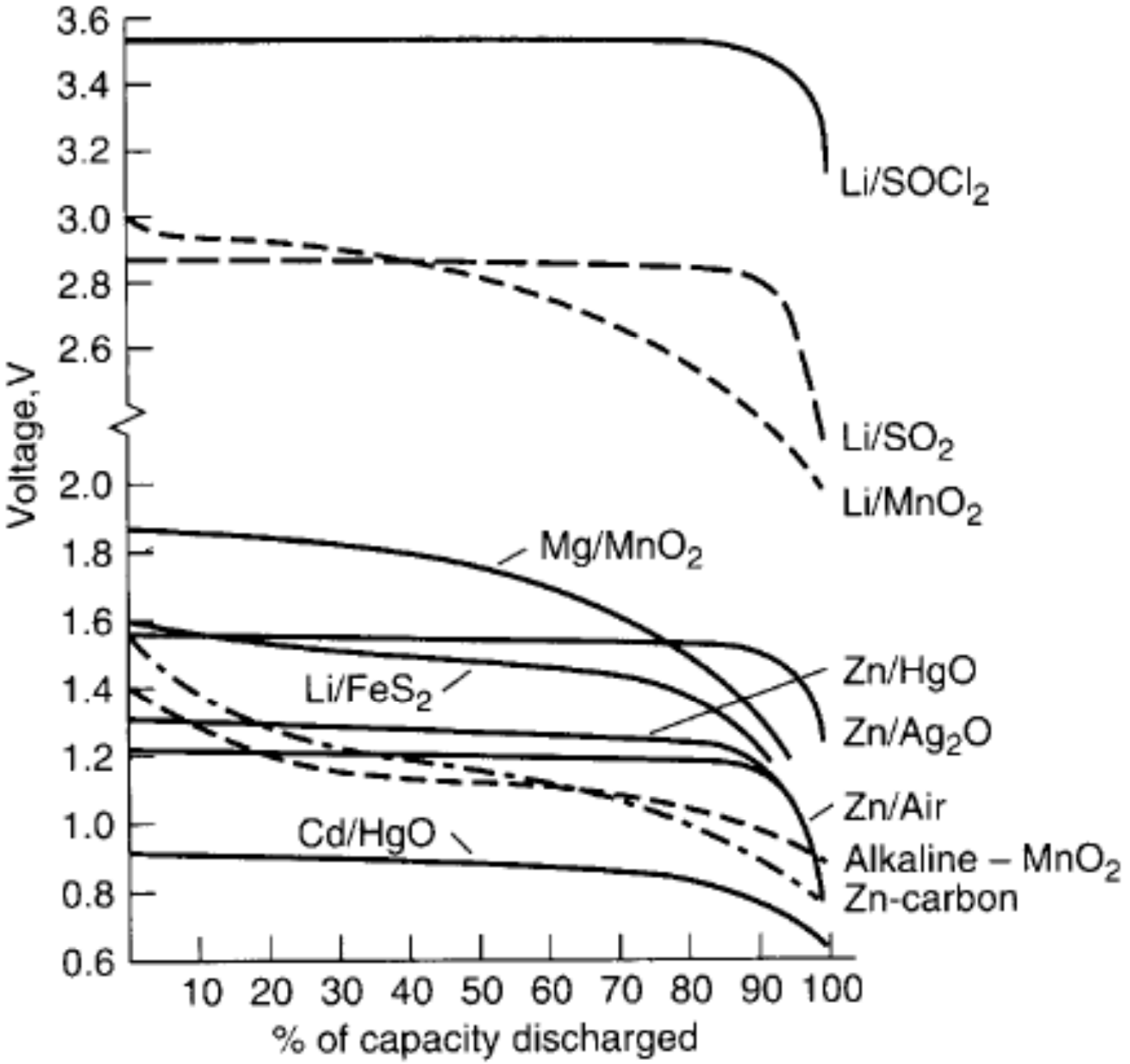
	Primary batteries			Secondary batteries			
	Zn/alkaline/MnO_2	Li/MnO_2	Li/SO_2	Nickel-cadmium	Lead-acid	Nickel-metal hydride	Lithium-ion
Nominal cell voltage, V	1.5	3.0	3.0	1.2	2.0	1.2	4.1
Specific energy (Wh/kg)	145	230	260	35	35	75	150
Energy density (Wh/L)	400	535	415	100	70	240	400
Charge retention at 20°C (shelf life)	3–5 years	5–10 years	5–10 years	3–6 months	6–9 months	3–6 months	9–12 months
Calendar life, years	—	—	—	4–6	3–8	4–6	5+ yrs
Cycle life, cycles	—	—	—	400–500	200–250	400–500	1000
Operating temperature, °C	−20 to 45	−20 to 70	−40 to 70	−20 to 45	−40 to 60	−20 to 45	−20 to 60
Relative cost per watthour (initial unit cost to consumer)	1	6	5	15	10	25	45



Zn/KOH/MnO_2

Component	Range, %
Manganese dioxide	79–90
Carbon	2–10
35–52% aqueous KOH	7–10
Binding agent	0–1


POSITIVE COVER-
PLATED STEEL
ELECTROLYTE-
POTASSIUM
HYDROXIDE /
WATER
CATHODE-
MANGANESE
DIOXIDE,
CARBON
SEPARATOR-
NON-WOVEN
FABRIC
METAL
WASHER
METAL SPUR
CAN-STEEL
METALIZED
PLASTIC FILM LABEL
ANODE-
POWDERED ZINC
CURRENT COLLECTOR
BRASS PIN
SEAL - NYLON
INNER CELL COVER-
STEEL
NEGATIVE COVER-
PLATED STEEL


3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
Voltage, V
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
% of capacity discharged
Li/SOCl2
Li/SO2
Li/MnO2
Mg/MnO2
Li/FeS2
Zn/HgO
Zn/Ag2O
Zn/Air
Alkaline – MnO2
Zn-carbon
Cd/HgO

Литература

HANDBOOK OF BATTERIES

David Linden Editor

Thomas B. Reddy Editor

McGraw-Hill, 3rd Edition, 2002